

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

X 1 5-8

discloses surface tension

PUBLICATION NUMBER : 07282851
PUBLICATION DATE : 27-10-95

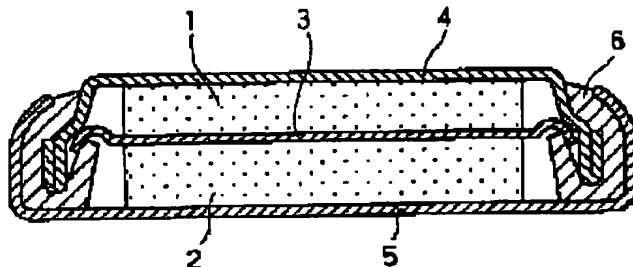
APPLICATION DATE : 14-04-94
APPLICATION NUMBER : 06075686

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : AZUMA HIDETO;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTIC
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolytic secondary battery with high charging/discharging efficiency, high cycle performance, and high quick-charging capability by adding a fluorine family surfactant to a nonaqueous electrolyte of the nonaqueous electrolytic secondary battery.

CONSTITUTION: A disk-shaped positive electrode 2 is put into a positive can 5, and a negative electrode 1 is placed on the positive electrode 2 through a porous separator 3. A negative can 4 is put on the negative electrode 1, and the negative can 4 and the positive can 5 are sealed through a sealing gasket 6. A fluorine family surfactant is used as a surfactant adding to a nonaqueous electrolyte. The fluorine family surfactant obtained by replacing part or whole of hydrogen atoms in hydrophobic groups of a hydrocarbon family surfactant with fluorine atoms remarkably decreases the surface tension of the electrolyte, and has high chemical resistance and heat resistance. The content of the surfactant in the nonaqueous electrolyte is preferably 10ppm to 1wt%. Deposition/ dissolution reaction of lithium uniformly proceeds on the surface of the negative electrode.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-282851

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-75686

(22) 出願日 平成6年(1994)4月14日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 足立 百恵

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 東 秀人

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、非水電解液に界面活性剤を添加する。

【効果】 充放電に際して負極表面でリチウムの析出溶解反応が均一に生じ、高エネルギー密度を有するとともに充放電効率、サイクル特性、急速充電性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、上記非水電解液に界面活性剤が添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 界面活性剤がフッ素系界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 界面活性剤の非水電解液中の濃度が10ppm～1重量%であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特に非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器の小型軽量化が進むなか、携帯可能な小型電源として特に二次電池に対する高エネルギー化への要求が高まっている。

【0003】 二次電池としては従来よりニッケルカドミウム二次電池や鉛二次電池等の水溶液系のものが用いられているが、これら水溶液系二次電池は、電池電圧が低く、高エネルギー密度を得るという点では不十分である。このため、これらに代わってリチウム二次電池（非水電解液二次電池）が高エネルギー密度が得られることから研究開発が活発に進められている。

【0004】 リチウム二次電池は、例えばリチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒にリチウム化合物が溶解された非水電解液とから構成される。そして、充電時には電解液中のリチウムイオンが負極の－電荷を受け取って負極表面に析出し、放電時には負極から－電荷を失ったリチウムイオンが溶解するといった負極上でのリチウムの溶解析出反応を伴って二次電池として機能する。

【0005】 ここで、このようなリチウム二次電池では、負極、正極の特性も勿論重要であるが、特に負荷特性、温度特性、サイクル特性は非水溶媒の特性にも大きく影響を受ける。このため、非水溶媒としては、これら特性の改善に比較的適していることから、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）などの高誘電率溶媒と、1,2-ジメトキシエタン（DME）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の低粘度溶媒の混合溶媒が多用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような混合溶媒中では、充電に際するリチウムの析出反応

が負極全面で均一に生じにくい、充電に際するリチウムの析出反応と放電に際するリチウムの溶解反応との間の可逆性が悪いといった不具合があり、充放電効率、サイクル特性、さらには急速充電性を十分に改善することができない。

【0007】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高エネルギー密度が得られるとともに充放電効率、サイクル特性、急速充電性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、非水電解液中に界面活性剤を添加することにより、リチウムの析出溶解反応が負極表面で均一に生じるようになり、電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性が向上するとの知見を得るに至った。

【0009】 本発明の非水電解液二次電池は、このような知見に基づいて完成されたものであって、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、上記非水電解液に界面活性剤が添加されていることを特徴とするものである。また、界面活性剤がフッ素系界面活性剤であることを特徴とするものである。

【0010】 さらに、界面活性剤の非水電解液中の濃度が10ppm～1重量%であることを特徴とするものである。

【0011】

【作用】 リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、非水電解液に界面活性剤を添加すると、充放電に際して負極表面で生じるリチウムの溶解析出反応が均一なものとなり、電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性が改善される。これは以下の理由によるものと考えられる。

【0012】 すなわち、界面活性剤は、充電に際して負極表面に析出したリチウム表面に吸着し、析出リチウムと電解液とが直接接触、反応するのを防止するように作用する。また、表面に界面活性剤が吸着した状態の析出リチウムは、活性が均一化される。さらに、界面活性剤は、電解液中のリチウムイオンに配位し、リチウムの析出を均一化させる。界面活性剤を非水電解液に添加すると、これら作用により、負極上でリチウムが均一に析出溶解するようになり、電池の充放電効率、サイクル特性、急速充電性が改善される。

【0013】 なお、界面活性剤として特にフッ素系界面活性剤を用いると、フッ素系界面活性剤は電解液の表面張力を著しく低下させるとともに耐薬品性、耐熱性に優れ、電池内に安定に存在させることができるので、負極

上でリチウムの析出溶解反応がより確実に均一化し、電池の特性がさらに改善されることになる。

【0014】

【実施例】本発明の好適な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0015】本実施例の電池は、図1に示すようにコイン型を呈してなるものであり、円盤状の正極板2が正極缶5内に収納され、この正極板2上にポリプロピレンよりなる多孔質セパレータ3を介して円盤状の負極板1が積層されている。

【0016】上記正極板2は、充放電が可能な材料であればいずれで構成されていてもよく、例示するならば FeS_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoS_2 等の遷移元素のカルコゲナイトや、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 又は Li_xMO_2 （但し、Mは一種以上の遷移元素であり、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表される、リチウムと一種類以上の遷移元素との複合酸化物等により構成される。

【0017】一方、上記負極板1は、金属リチウム、リチウム合金により構成される。

【0018】そして、この負極板1上には、負極缶4が被せられ、当該負極缶4が上記正極缶5と封口ガスケット6を介してかしめられることで電池内が密閉されるようになっている。

【0019】また、この密閉された電池内には、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液が満たされており、充放電の際には正極と負極の間で電解質イオンが移動するようになっている。

【0020】以上のような構成の電池では、充電時には電解液中のリチウムイオンが負極の-電荷を受け取って負極表面に析出し、放電時には負極から-電荷を失ったリチウムイオンが溶解する。ここで、この充放電に伴ったリチウムの析出溶解反応が負極表面で不均一に生じると、充放電効率、サイクル特性が劣化し、急速充電性にも劣るものになる。

【0021】本発明において、非水電解液に添加する界面活性剤はこのようなリチウムの析出溶解反応の不均一化を抑えるためのものである。界面活性剤が添加された非水電解液中では、リチウムの析出溶解反応が負極表面で均一に生じ、優れた充放電効率、サイクル特性、急速充電性が獲得されることになる。

【0022】非水電解液に添加する界面活性剤としてはフッ素系界面活性剤が好適である。フッ素系界面活性剤は、炭化水素系界面活性剤の疎水基の水素原子をフッ素原子で全部あるいは一部置換したものであり、電解液の表面張力を著しく低下させるとともに、耐薬品性、耐熱性に優れている。したがって、リチウム二次電池のような電圧の高い電池内においても、分解することなく安定に存在できる。

【0023】フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸やパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩あるいはカリウム塩、パーフルオロアルキルの第4級アンモニウムヨウ化物、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル等が挙げられる。

【0024】これら界面活性剤の添加は、非水電解液の調製段階で、攪拌している非水溶媒に電解質を添加するのと同じ機会に行えば良い。

【0025】なお、界面活性剤の非水電解液への添加量は、 $10 \text{ ppm} \sim 1 \text{ 重量\%}$ とするのが望ましい。界面活性剤の電解液中の濃度が 10 ppm 未満であるとリチウムの溶解析出反応を均一化する効果が不足する。逆に、界面活性剤の濃度が 1 重量\% を越えた場合には、攪拌に際して泡が発生して取り扱いが困難になる、コスト高になる、さらに添加した界面活性剤が電池特性に悪影響を及ぼすといった問題が生じてしまう。

【0026】本発明では、以上のようにして界面活性剤を非水電解液に添加するが、非水電解液の非水溶媒、電解質としては、特に限定されるものではなく、通常リチウム二次電池に用いられているものがいずれも使用可能である。

【0027】例えば非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン（THF）、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、プロピオン酸メチルや、それらの混合溶媒などが使用できる。

【0028】また、電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられ、このうち特に LiPF_6 、 LiBF_4 が望ましい。

【0029】次に、界面活性剤による負極表面での析出溶解反応への効果を確認するために、界面活性剤を添加した非水電解液を上記構成のコイン型電池内に含浸させ、充放電効率及びサイクル特性を調べた。但し、調査に際しては、正極による影響を排除するため、銅板を作用極として正極缶内に配し、金属リチウムを対極として負極缶内に配するようにした。なお、コイン型電池の寸法は外径 20 mm 、高さ 2.5 mm である。

実験例1

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを $1:1$ の体積比で混合した混合溶媒に、

LiPF₆を1.0mol/dm³の割合で、フッ素化アルキルエステル(住友スリーエム社製、商品名Fluorad430)を0.1重量%の割合で添加して非水電解液を調製し、上述の電池内に含浸させた。

【0030】そして、非水電解液が含浸された電池について、温度23℃下、0.5mAの定電流で4時間、作用極となる銅板上にリチウムを析出させることで充電とし、続いて析出させたリチウムを0.5mA定電流で溶解させるということで放電とした析出溶解サイクルを繰り返す行い、サイクル毎に充放電効率を調べた。なお、ここで充放電効率とは、リチウムの析出に要した電流量に対する当該サイクル時のリチウムの溶解に要した電流量の比率(%)である。サイクル数に対してプロットした充放電効率を図2に示す。

【0031】また、比較としてフッ素化アルキルエステルを添加しないこと以外は同様にして非水電解液を調製し上述の電池内に含浸させた。そして、上記析出溶解サイクルを繰り返す行い、サイクル毎に充放電効率を調べた。サイクル数に対してプロットした充放電効率を上記結果と併せて図2に示す。

【0032】図2において、サイクル初期の充放電は対極である銅箔の表面状態に左右されるので、サイクル特性が比較的安定する10~20サイクル以降を見ると、フッ素化アルキルエステルを添加した非水電解液を含浸させた電池は、フッ素化アルキルエステルを添加していない非水電解液を含浸させた電池に比べて充放電効率が高く、良好なサイクル特性を示すことがわかる。

【0033】このことから、非水電解液にフッ素化アルキルエステルを添加することは、電池の充放電効率、サイクル特性を改善する上で有効であることがわかる。

【0034】実験例2

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを1:1の体積比で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1.0mol/dm³の割合で、パーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩(商品名Fluorad126またはFluorad143、いずれも住友スリーエム社製)を0.1重量%の割合で添加して非水電解液を調製し、上述の電池内に含浸させた。

【0035】そして、実験例1と同様にして析出溶解サイクルを繰り返す行い、サイクル毎に充放電効率を調べた。サイクル数に対してプロットした充放電効率を図3に示す。

【0036】また、比較としてパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩を添加しないこと以外は同様にして非水電解液を調製し、上述の電池内に含浸させ

た。そして、上記析出溶解サイクルを繰り返す行い、サイクル毎に充放電効率を調べた。サイクル数に対してプロットした充放電効率を上記結果と併せて図3に示す。

【0037】図3において、サイクル特性が比較的安定する10~20サイクル以降を見ると、パーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩を添加した非水電解液を含浸させた電池は、パーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩を添加していない非水電解液を含浸させた電池に比べて充放電効率が高く、良好なサイクル特性を示すことがわかる。

【0038】このことから、パーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩の非水電解液への添加もフッ素化アルキルエステルの添加と同様に、電池の充放電効率、サイクル特性を改善する上で有効であることがわかる。なお、本実施例は本発明をコイン型の電池に適用した場合の例であるが、本発明では電池の形状はコイン型に限らず、円筒型、角型、ボタン型等、種々の電池形状が採用可能である。

【0039】

20 【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では、リチウム金属あるいはリチウム合金よりなる負極、正極及び非水溶媒に電解質が溶解されてなる電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、非水電解液に界面活性剤を添加するので、充放電に際して負極表面でリチウムの析出溶解反応が均一に生じ、高エネルギー密度を有するとともに充放電効率、サイクル特性、急速充電性に優れた非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】非水電解液の特性を評価するのに用いたサンプルセルの構成を示す断面図である。

【図2】非水電解液にフッ素化アルキルエステルを添加した場合と添加しない場合について、サイクル特性を比較して示す特性図である。

【図3】非水電解液にパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩を添加した場合と添加しない場合について、サイクル特性を比較して示す特性図である。

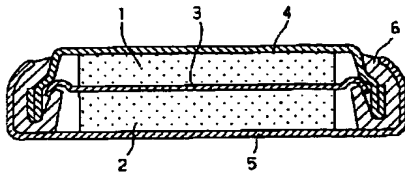
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 封口ガスケット

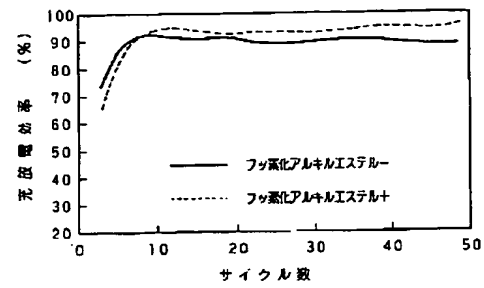
(5)

特開平7-282851

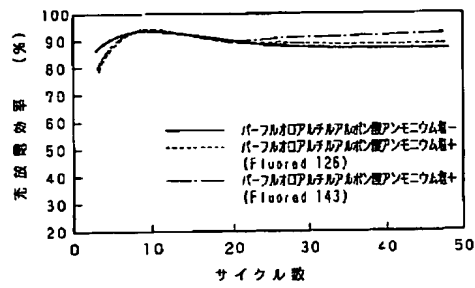
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)
